

-----  
(12) PATENT ABRIDGMENT (11) Document No. AU-B-43868/85  
(19) AUSTRALIAN PATENT OFFICE (10) Acceptance No. 575958  
-----

(54) Title  
PRESERVATION OF PROTEINS WITH ASCORBIC ACID AND GALLIC ACID  
SALTS

(51) 4 International Patent Classification

A23L 001/314 A23L 001/302 A23J 003/00 A23L 003/34  
A23B 004/12

(21) Application No. : 43868/85 (22) Application Date : 20.06.85

(43) Publication Date : 24.12.86

(44) Publication Date of Accepted Application : 11.08.88

(71) Applicant  
NIPPON OIL AND FATS CO., LTD.  
DAIICHI SEIYAKU CO., LTD.

(72) Inventor  
MASATSUGU ITO  
YOSHITAKA NOZAKI

(74) Attorney or Agent  
F.B. RICE & CO.

(56) Prior Art Documents  
29C90/84 C09K 15/34, A23L 3/34

(57) Claim

1. A method for preventing the degradation of protein of  
a food comprising treating the food with an effective  
amount of a composition comprising gallic acid or a salt  
thereof, and ascorbic acid or a salt thereof.

575958

COMMONWEALTH OF AUSTRALIA

Patents Act 1952

## APPLICATION FOR A STANDARD PATENT

43569 2  
 23.6.88  
 ATION ACCORDED AND  
 WED

I/WE, NIPPON OIL AND FATS CO., LTD. and DAIICHI SEIYAKU CO., LTD., both Japanese companies, of No. 10-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan and No. 14-10, Nihonbashi 3-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan, respectively,

hereby apply for the grant of a Standard Patent for an invention entitled

Agent for preventing degradation of protein food

which is described in the accompanying complete specification.

~~This application is made under the provision of Part XVI of the Patents Act 1952 and is based on an application for a patent or similar protection made~~

~~in~~~~on~~~~(No.~~~~in~~~~on~~~~(No.~~

My/Our address for service is: F.B. RICE & CO.,  
 28A Montague Street,  
 Balmain, NSW 2041

Dated this 19th day of June, 1985.

NIPPON OIL AND FATS CO., LTD. and  
 DAIICHI SEIYAKU CO., LTD.

LODGED AT SUB-OFFICE

20 JUN 1985

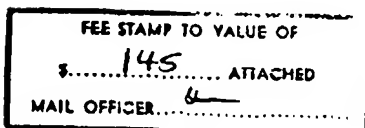
Sydney

By:

Patent Attorney

To : The Commissioner of Patents  
 COMMONWEALTH OF AUSTRALIA

F.B. RICE & CO.,  
 Patent Attorneys,  
 Sydney



# DECLARATION IN SUPPORT OF AN APPLICATION OR A CONVENTION APPLICATION FOR A PATENT OR PATENT OF ADDITION

In support of the Application  
Convention Application made by  
NIPPON OIL AND FATS CO. LTD., AND DAIICHI SEIYAKU CO LTD.,

for a patent  
~~patent of addition~~ for an invention entitled:  
AGENT FOR PREVENTING DEGRADATION OF PROTEIN OF FOOD  
I. KAZUO MIYATAKE

of and care of the applicant company do solemnly and sincerely declare as follows:  
DAIICHI SEIYAKU CO. LTD.,

~~\*a(1) I am the applicant for the~~ patent  
~~patent of addition~~

\*a(1) I am authorised by the applicants for the patent  
~~patent of addition~~ to make this declaration  
on its behalf.

~~\*b(2) The basic application(s) as defined by section~~ 141  
~~142~~ of the Act was  
~~were~~ made

in on  
in on  
in on

by

~~\*a(3) I am the actual inventor of the invention.~~  
MASATSUGU ITO AND

~~\*a(3)~~ yoshitaka nozaki

is/are the actual inventor(s) of the invention and the facts upon which  
NIPPON OIL AND FATS CO. LTD. AND DAIICHI SEIYAKU CO. LTD.

is/are entitled to make the application are as follows:

THE APPLICANT IS A PERSON WHO WOULD, IF A PATENT WERE GRANTED  
UPON AN APPLICATION MADE BY THE INVENTORS, BE ENTITLED TO  
HAVE THE PATENT ASSIGNED TO THEM.

~~\*b(4) The basic application(s) referred to in paragraph 2 of this Declaration is/are the first~~  
~~application(s) made in a Convention country in respect of the invention the subject of the~~  
application.

Declared at Tokyo this 20th day of May 1985.

To: The Commissioner of Patents,  
Commonwealth of Australia.

This Form is suitable for any type of Patent Application.

No legalisation required.

\*a - Delete whichever is inapplicable.

\*b - Delete if not a Convention application.

*Kazuo Miyatake*  
KAZUO MIYATAKE

Status President

DAIICHI SEIYAKU CO., LTD.  
F.B. RICE & CO.,  
Patent Attorneys,  
Sydney.

575959

COMMONWEALTH OF AUSTRALIA

Patents Act 1952

COMPLETE SPECIFICATION  
(ORIGINAL)

Class

Int. Class

Application Number :

Lodged :

Complete Specification Lodged :

Accepted :

Published :

Priority : Nil

Related Art :

43868/85

Name of Applicant s : NIPPON OIL AND FATS CO., LTD. and  
DAIICHI SEIYAKU CO., LTD.

Address of Applicant s : No. 10-1, Yurakucho 1-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan and  
No. 14-10, Nihonbashi 3-chome,  
Chuo-ku, Tokyo, Japan, respectively.

Actual Inventor s : Masatsugu ITO;  
Yoshitaka NOZAKI

Address for Service : F.B. RICE & CO.,  
Patent Attorneys,  
28A Montague Street,  
BALMAIN. 2041.

Complete Specification for the invention entitled:

**AGENT FOR PREVENTING DEGRADATION OF  
PROTEIN FOOD.**

The following statement is a full description of this invention  
including the best method of performing it known to us :-

# AGENT FOR PREVENTING DEGRADATION OF PROTEIN OF FOOD

## BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to an agent for preventing degradation of protein of food, and more particularly to an agent which can prevent degradation of protein contained in fresh food such as fish and meat and thereby maintain freshness of the food for a long period of time.

Degradation of protein contained in fresh food such as fish and meat causes to reduce freshness and value of the food. Therefore, it is necessary to prevent degradation of protein during transportation or storage of the food. Heretofore, it has been in practice to have food cooled in a refrigerator or the like in order to prevent degradation of the food and maintain freshness thereof. This method, however, does not provide an excellent effect to prevent degradation of protein. It is also in practice to rapidly freeze fish or meat. This method, however, requires a large scale apparatus and is not suited depending on the kind of foodstuff.

## 20 OBJECT OF THE INVENTION

This invention seeks to preclude the above deficiencies. An object of the present invention is to provide an agent for preventing degradation of protein of food which can safely and conveniently prevent degradation of protein and

maintain freshness for a long period of time.

#### CONSTITUTION OF THE INVENTION

The agent for preventing degradation of protein of food according to this invention comprises as effective components gallic acid or a salt thereof and ascorbic acid or a salt thereof.

Gallic acid and ascorbic acid pose no safety problems as additive to food and can be used in a form of acid and also in a form of water-soluble salt such as sodium salt and 10 calcium salt. Gallic acid or ascorbic acid may be used in combination with their salt. Ascorbic acid may be either L- or DL-ascorbic acid, and L-ascorbic acid is preferred.

The ratio of gallic acid or a salt thereof to ascorbic acid or a salt thereof may be 1 : 0.3 to 1 : 10, preferably 1 : 1 to 1 : 3. The agent according to the invention may contain other components if necessary.

Gallic acid or a salt thereof and ascorbic acid or a salt thereof have to coexist in use. Although these components may be mixed together when used, it is desirable to mix 20 them together with other components, if necessary, in advance and use them as a mixture. A mixture agent may be in a form of powder, particle, grain, tablet, liquid, or the like. When preparing the agent, it is possible to add such auxiliary components as diluents, binders, shaping agents and solvents.

The agent according to the invention can prevent degradation of protein contained in food and maintain freshness thereof when it is contacted with food. The agent may be contacted by any method; i.e., it may be scattered or sprayed in situ over food. A suitable method of contacting is to immerse food in a solution of the agent. In this case, a refrigerant such as ice may be added to the solution.

A solution of the agent may be prepared by dissolving the agent in any type of water e.g., sea water, fresh water  
10 and salt water. The concentration of the agent is 0.01 to 3 % by weight, preferably 0.05 to 0.5 % by weight. The amount of the agent to be used is 0.01 to 1 % by weight, preferably 0.05 to 0.5 % by weight, of the amount of food.

When food is immersed in a solution of the agent for 30 minutes to 2 hours, effects of preventing degradation of protein and maintaining freshness can be obtained. The immersion may be terminated at this time, and may be continued for an extended period of time, if necessary. The immersed state of food may be maintained during a period of transporta-  
20 tion or storage. When continuing the immersion for an extended period of time, additional amount of the agent may be provided, if necessary. When the immersion is done only for a period necessary to obtain protein degradation prevention effect, it is desirable to have the food after the treatment be surrounded with a refrigerant such as ice, or

rapidly freeze the treated food. The concentration of the agent in a solution and immersion period may be suitably controlled depending on kind and volume of food.

The treatment described above can prevent degradation of protein in food and maintain the food fresh for a long period of time. While the protein degradation prevention effect according to the prior art treatment with ice continues only for about one day, the protein degradation prevention effect can be continued for 2 to 10 days when the  
10 food is treated through immersion in a solution of the agent according to the invention and then protected with ice. Further, by extending the immersion period the protein degradation prevention effect can be maintained for an extended period of time.

The agent according to the invention may be used for any protein-containing food such as fishes, fish egg, shellfishes and meat such as beef, mutton, pork and chicken. Further, the timing of treatment is by no means limitative. Usually, the treatment is done after landing or separation, but it  
20 may also be done immediately after catch or at the site of slaughter. The earlier the treatment is done, the better is the effect.

#### EFFECT OF THE INVENTION

The agent according to the invention is effective in preventing degradation of protein contained in food and



maintaining freshness thereof for a long period of time using a combination of particular chemicals noted above. In addition, the treatment requires only a simple apparatus and can be done in a simple operation. Further chemicals used are safe to human body and will never degrade value of the treated food.

#### EXAMPLES OF THE INVENTION

Examples of the invention are given below in which parts given are in weight, and per cent given is also in weight.

- 10 Powdery protein degradation prevention agents of the following compositions were used.

##### Agent 1:

Gallic acid (1H <sub>2</sub> O)	11.4 parts
L-ascorbic acid	20.6 parts
Lactose	68.0 parts

##### Agent 2:

Gallic acid (1H <sub>2</sub> O)	11.4 parts
Sodium L-ascorbate	20.6 parts
Lactose	68.0 parts

##### 20 Agent 3:

Gallic acid (1H <sub>2</sub> O)	5.7 parts
L-ascorbic acid	0.3 parts
Calcium L-ascorbate	10.0 parts
Lactose	84.0 parts

Measurement of K value as an index of protein degradation

prevention effect, is done on a basis of the fish freshness judgement constant by Saito et al, described in Bulletin Japanese Society Science of Fish, 24, 749~750 (1959).

K value represents an extent of degradation of protein; the smaller the K value, the smaller is the extent of degradation and the fresher is the food. A specific method of measurement of K value is as follows.

Method of measurement of K value:

2 g of muscle of food is ground in 20 ml of a 4 % cold perchloric acid solution, and the extract is filtered. 10 ml of the filtrate is used as a sample and is separated into hypoxanthin, inosine and nucleotides by hydrochloric acid gradient elution system using ion-exchange resin "Amberlite IRA-400" (a trade name). K value is given as

$$K = \frac{B}{A} \times 100$$

where A is total optical density at 250 mμ of the perchloric acid extract, and B is optical density at the same wavelength of inosine and hypoxanthine fraction.

Example 1 Test on sardine protein degradation prevention effect

Sardine landed at fishery harbor was immersed in sea water with ice for about 2 hours before test and 3 kg of sardine was put into each polyethylene vessel with a capacity of approximately 8 l. 1 l of sea water containing 0.025, 0.05

and 0.1 % of the agents 1 to 3 and 500 g of pulverized ice were then added to each vessel for immersion for periods shown in Tables 1 and 2 below. Subsequently, each sample was put into polyvinylchloride sacks by 1 kg for each for K value measurement and appearance observation. These samples were then held together with sufficient ice in a cold storage chamber for keeping cool for 24 and 48 hours. After the lapse of the keeping cool periods, the samples were rapidly frozen at -30°C for storage. After subsequent defreezing, the appearance observation and K value measurement were done.

As comparison, contrast samples similarly treated without any protein degradation prevention agent used were also prepared for appearance observation and K value measurement.

Tables 1 and 2 show the results of measurement of K value. Figures with neither of marks (2) and (3) are of samples with the agent 1 used, figures with mark (2) are of samples with agent 2 used, and figures with mark (3) are of samples with agent 3 used.

Regarding the result of appearance observation, with the contrast samples after keeping cool for 24 and 48 hours, broken abdomen, red eye, discoloring were observed. With the samples according to the invention, these phenomena were very slight, and excellent appearance was observed.

Table 1 K value after keeping cool for  
24 hours

Concentration (%)	Immersion Period (minutes)			
	30	60	60	120
0.025	20.7	20.9	-	20.6
0.05	15.8	16.8	(2) 18.2	18.8
0.1	16.0	18.6	(3) 18.3	17.9
(No agent used)	20.1			

Table 2 K value after keeping cool for  
48 hours

Concentration (%)	Immersion Period (minutes)			
	30	60	60	120
0.025	23.5	22.6	-	21.4
0.05	18.3	19.1	(2) 19.8	23.1
0.1	18.6	22.4	(3) 20.3	22.0
(No agent used)	28.7			

## Example 2 Test on mackerel pike protein degradation prevention effect

Tests were conducted under the same conditions as in Example 1 except for that agent 1 was used for mackerel pike in 0.05, 0.2 and 0.5 % and the immersion was done for 60

minutes. The same measurement was done with contrast similarly treated without any agent used and also with contrast rapidly frozen to  $-30^{\circ}\text{C}$  immediately after the landing. The results are shown in Table 3.

Table 3 K value of mackerel pike

Concentration (%)	Keeping cool period (Hours)	
	24	48
0.05	14.6	15.7
0.2	13.7	14.5
0.5	13.4	14.7
(Rapidly frozen)	12.4	13.3
(No agent used)	21.7	25.4

### Example 3 Test on mackerel protein degradation prevention effect

Tests were conducted under the same conditions as in Example 1 in except for that agent 1 was used for mackerel in 0.1 % and 0.2 % and the immersion was done for 60 and 120 minutes. The same measurement was done with contrast similarly treated without any agent used and also with contrast rapidly frozen immediately after landing. The results are shown in Table 4.

Table 4 K value of mackerel

Concentration (%)	Immersion period (minutes)	Keeping cool period (Hours)	
		24	48
0.1	60	17.7	18.4
0.1	120	16.3	17.1
0.2	60	16.0	16.3
0.2	120	14.1	15.7
(Rapidly frozen)	11.7	13.4	
(No agent used)		20.3	24.6

10

Example 4 Test on broiler protein degradation prevention effect

After separation, broiler was immersed in tap water with agent 1 dissolved to concentrations of 0.1 and 0.3 % for an immersion period of 30 minutes, followed by rapid freezing for preservation for periods shown in Table 5 below. Then, the individual samples were naturally defrosted for measurement of K value. The results of measurements are shown in Table 5.

Table 5 K value of broiler

Concentration (%)	Preservation period (Hours)		
	72	144	240
0.1	8.4	13.6	26.4
0.3	9.6	17.2	20.7
(No agent used)	15.1	27.5	43.7

With the samples according to the invention, greater freshness maintaining effect could be observed compared to the contrast. Water separation after natural defreezing was the greatest with the contrast, then with the 0.1 % samples and then with the 0.3 % samples. It will be seen that water retaining property can be maintained by using the agent according to the invention.

#### Example 5 Test on beef and pork protein degradation prevention effect

Beef and pork after separation were immersed in tap water with agent 1 dissolved to concentrations of 0.1 and 0.3 % for an immersion period of 30 minutes. Then the individual samples were preserved at 5°C for preservation periods shown in Tables 6 and 7 below before measurement of K value. The results of measurements are shown in Tables 6 and 7.

Table 6 K value of beef

Concentration (%)	Preservation period (Hours)		
	24	48	72
0.1	15.3	25.6	34.7
0.3	12.5	19.7	28.1
(No agent used)	28.4	49.2	74.8

Table 7 K value of pork

Concentration (%)	Preservation period (Hours)		
	24	48	72
0.1	9.3	18.3	26.7
0.3	7.2	12.0	18.5
(No agent used)	15.4	32.6	47.4

With the samples according to the invention greater protein degradation prevention effect could be observed compared to the contrast. Further, less discoloring resulted with the samples according to the invention.

20 It will be seen from the above examples that according to the invention the protein degradation prevention effect can be obtained for longer period than in the case of the contrast where the agent according to the invention is not



Comparative example 1

Agent 4

Gallic acid (1H<sub>2</sub>O) 11,4 parts

Lactose 88,6 parts

5 Agent 5

L-ascorbic acid 20,6 parts

Lactose 79,4 parts

Table 7 shows the results of a comparative test with Agents 4 and 5 conducted under the same condition as in Example 2 except that the concentration was 0,5%. As this Table shows, these Agents have a slight freshness maintaining effect when used separately.

Table 7

15

	<u>Keeping cool period (Hours)</u>			
	24		48	
	K Value	POV	K Value	POV
Agent 4	18.1	22.5	19.7	26.2
Agent 5	21.3	25.6	24.5	32.4

20

These results indicate that the freshness maintaining effect is far better in the Examples of the invention than in the comparative example as a result of the synergistic effect of the inventive composition.



The claims defining the invention are as follows:-

1. A method for preventing the degradation of protein of a food comprising treating the food with an effective amount of a composition comprising gallic acid or a salt thereof, and ascorbic acid or a salt thereof.
2. A method as claimed in claim 1 wherein the weight ratio of gallic acid or a salt thereof to the ascorbic acid or a salt thereof is in the range of from 1:0.3 to 1:10.
3. A method as in claim 1 or claim 2 wherein the salt is a sodium salt or a calcium salt.
4. A method as in any one of claims 1 to 3 wherein the composition is prepared in the form of a solution and the food is immersed in the solution.
5. A method as claimed in claim 4 wherein the solution includes ice.
6. A method as claimed in any one of claims 1 to 5 wherein the food is selected from the group consisting of fish, fish eggs, shellfish, beef, mutton, pork and chicken.
7. A method as claimed in claim 6 wherein the food is treated immediately after catching or slaughter.

DATED this 5th day of May

NIPPON OIL AND FATS CO.,  
LTD. and DAIICHI SEIYAKU  
CO., LTD.

Patent Attorneys for the  
Applicant:

F.B. RICE & CO.



**JP2003033140**

**Title:**

**DRIED SOLID FEED AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide economical and practical dried solid feed containing inexpensive vitamin C, in which the concentration of vitamin C can be well maintained by suppressing oxidative decomposition of vitamin C and to provide a method for producing the feed. **SOLUTION:** This method for producing the dried solid feed comprises the following process. By using a granulator, vitamin C is absorbed therein at the final process of its production, wherein the vitamin C is added mixed with oils and fats.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-33140  
(P2003-33140A)

(43) 公開日 平成15年2月4日(2003.2.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
A 2 3 K 1/16	3 0 2	A 2 3 K 1/16	3 0 2 B 2 B 1 5 0
1/20		1/20	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222033(P2001-222033)

(22) 出願日 平成13年7月23日(2001.7.23)

(71) 出願人 598062608  
株式会社 ヒガシマル  
鹿児島県日置郡伊集院町猪鹿倉20  
(71) 出願人 390014742  
伊藤忠飼料株式会社  
東京都江東区亀戸2丁目35番13号  
(72) 発明者 東 勤  
鹿児島県鹿児島市下福元町6160-4  
(72) 発明者 児玉 和之  
鹿児島県鹿児島市平川町3263-3  
(74) 代理人 100091498  
弁理士 渡邊 勇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾燥固形飼料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価なビタミンCを用い、ビタミンCの酸化分解を可及的に抑制して飼料中のビタミンC濃度を良好に維持することのできる経済的かつ実用的な乾燥固形飼料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 造粒機を用いて固形飼料を製造する乾燥固形飼料の製造方法において、製造の最終工程においてビタミンCを飼料に展着吸収させる。この場合において、油脂類に混合したビタミンCを飼料に展着吸収させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 造粒機を用いて固形飼料を製造する乾燥固形飼料の製造方法において、製造の最終工程においてビタミンCを飼料に展着吸収させることを特徴とする乾燥固形飼料の製造方法。

【請求項2】 造粒機を用いて固形飼料を製造する乾燥固形飼料の製造方法において、油脂類に混合したビタミンCを飼料に展着吸収させることを特徴とする乾燥固形飼料の製造方法。

【請求項3】 飼料の製造の最終工程においてビタミンCを展着吸収させて形成した乾燥固形飼料。

【請求項4】 油脂類に混合したビタミンCを飼料に展着吸収させて形成した乾燥固形飼料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乾燥固形飼料及びその製造方法に係り、特にビタミンCを含有する魚類用乾燥固形飼料及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ビタミンC（L-アスコルビン酸）は、動物の生命を維持する上で不可欠の栄養素であり、ビタミン類の中では最も多量に必要とされるビタミンである。ビタミンCは、生体内において、タンパク質の代謝やコラーゲン（結合組織）の生成、副腎皮質ホルモンの生成、抗酸化作用などに関与し、ビタミンCが欠乏すると貧血や出血、骨肉脆弱による骨折や体型異常、発育停止、免疫低下などの障害が発生する。このように、ビタミンCは生体内で様々な生理機能に関与する重要なビタミンであるが、化学的に不安定であるため水分、熱、空気などにより容易に酸化されて消失してしまう（芦田淳著、「栄養化学概論」第2次改訂、養賢堂、東京、昭和62年、307～313頁）。

【0003】ヒト、サル、モルモットなどは、ビタミンCを生体内で合成できないので、食餌を通してビタミンCを摂取しなければならない。一方、陸上動物のウシ、ブタ、イヌなどは、ビタミンCを生合成することができるので、ビタミンCを経口摂取しなくても欠乏症は発生しない。魚類においても、生体内にビタミンCの合成系が存在することが推測されているが、その合成能力は極めて微弱であるため、ビタミンCを添加していない飼料で飼育した例えばハマチ、ニジマス、ウナギ、ギンザケなどにおいて、摂取減少、成長停止、骨格変形、肉質の脆弱化、へい死の増加といった欠乏症の発現が報告されている（橋本芳郎編、「養魚飼料学」、恒星社厚生閣、東京、昭和48年、135～139頁）。最近はまだ、ハマチの黄疸病の発症予防に対してビタミンCの大量投与（20000ppm）が有効であるとする報告もなされている（村田寿著、「アクアネット」2巻9号、湊文社、東京、平成11年、44～48頁）。このように、ビタミンCは、魚類用飼料の不可欠栄養素として添

加しなければならないビタミンとなっている。

【0004】ビタミンCが添加された乾燥固形飼料を製造する従来の方法においては、まず、配合組成に従い調製した粉末原料に所定量のビタミンCを加えて、これらを均一に混合する。次いで、この混合物に、水、蒸気、必要に応じて油脂等を添加し、これを例えばエクストルダなどの造粒機を用いて押出すことにより、18%前後の水分を含む円筒型又は偏平型のペレット状軟質飼料を成形する。そして、このペレット状軟質飼料を熱風乾燥により乾燥させて乾燥固形飼料が作られる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の乾燥固形飼料の製造方法では、造粒機による押出し工程や乾燥工程において、加水、加熱、空気との接触といったビタミンCの酸化要因（上述の「栄養化学概論」参照）が長時間に亘って生じることとなる。このため、最初の工程で添加されたビタミンCは、製造の過程においてほとんど酸化分解されてしまい、製造後の飼料中のビタミンCの濃度が低くなってしまふ。また、製造後の飼料中にビタミンCが残存していたとしても、飼料の保存期間中に、残存していたビタミンCが消失されてしまふ。

【0006】このようなビタミンC濃度の低下を防止するために、最近では、最初の工程において極めて高濃度のビタミンCを添加して飼料中の残存率を維持する方法やビタミンCの安定性を向上するための種々のビタミンC製剤（硬化油を被覆したビタミンC、ビタミンCのカルシウム塩、ビタミンCの脂肪酸エステル）を添加する方法などが開発されている。しかしながら、これらの方法では、高濃度のビタミンCやビタミンC製剤に対する材料費が高くなってしまい、また安定した効果が得られないので、いずれの方法も実用的であるとは言い難い。

【0007】このような状況にあって、最近では、熱に強く安定性の高いビタミンC誘導体（L-アスコルビル-2-リン酸エステルマグネシウム）の実用化が進み、固形飼料についてもビタミンCに代わる材料として用いられるようになってきている。しかしながら、このビタミンC誘導体は、ビタミンCに比べて極めて高価であるため、コストが高騰し、飼料が極めて高価になってしまうという問題がある。

【0008】本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、安価なビタミンCを用い、ビタミンCの酸化分解を可及的に抑制して飼料中のビタミンC濃度を良好に維持することのできる経済的かつ実用的な乾燥固形飼料及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】第1に、本発明者は、飼料に添加されたビタミンCの酸化分解が、製造工程における加水、加熱、空気との接触などの酸化要因により促

進されると考え、これらの要因を排除するために、ビタミンCの添加を飼料製造の最終工程で行うことが不可欠の要素であると考えた。即ち、本発明の第1の態様は、造粒機を用いて固形飼料を製造する乾燥固形飼料の製造方法において、製造の最終工程においてビタミンCを飼料に展着吸収させることを特徴としている。

【0010】本発明者は、ビタミンCの添加を飼料製造の最終工程で行うことにより、ビタミンCの酸化要因を排除することができることを実証するため、以下に述べる実験を行った。

【0011】(実験1)エクストルーダを造粒機として用いた飼料の製造工程において、従来と同様に最初の工程においてビタミンCを添加して製造した飼料Aと、最終工程においてビタミンCを添加して製造した飼料Bとを用意した。即ち、原料粗砕、配合計量、原料混合、微粉碎、コンディショナー(水・蒸気注入)、エクストルーダ(押出し造粒、80～100℃)、熱風乾燥(125℃、3時間)、冷却乾燥(30分)からなる飼料の製造工程において、最初の原料混合工程でビタミンCを添加して製造した飼料Aと、最終工程である熱風乾燥工程と冷却乾燥工程との間にビタミンCを噴霧展着装置内のスプレーで噴霧展着させて製造した飼料Bとを用意した。これらの飼料A、Bを室温(22～25℃)に10日間放置して、飼料中のビタミンCの濃度(ppm)を測定してビタミンCの残存率を調べた。この実験においては、ビタミンCの添加濃度を100ppm、1000ppm、10000ppmの3段階に設定して、ビタミンCの添加濃度が残存率に及ぼす影響についても併せて調べた。なお、ビタミンCの濃度は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、OPDAによる蛍光誘導化法(J. Agric. Food Chem. 1984, 32, 352-355)を一部改変した方法により測定した。

【0012】その結果、飼料AにおけるビタミンC濃度は製造直後から既に大きく減衰し、その残存率は、設定濃度100ppm区については0%となりビタミンCが完全に消失し、1000ppm区についても4%と極めて低く、10000ppm区だけが37%と比較的高くなった。飼料Aを10日間放置した後のビタミンCの残存率は更に低下して、1000ppm区については1%、10000ppm区については6%となった。一方、飼料BのビタミンCの残存率は、100ppm区については28%、1000ppm区については38%、10000ppm区については48%となり、室温に1

0日間放置してもビタミンCの濃度が高い値に維持されることが判明した。

【0013】このように、飼料製造の最初の工程でビタミンCを添加して製造した従来の飼料に関しては、製造工程中の酸化要因による影響を強く受け、飼料中のビタミンC濃度を維持することが困難である。また、ビタミンCの添加濃度を高くすることで残存率を高くすることができるが、その残存率は製造後の放置期間中に急速に減衰した。これに対して、最終工程でビタミンCを噴霧展着させて製造した飼料に関しては、3段階の添加濃度のいずれについても高いビタミンC残存率を示し、また、放置期間中の減衰も緩やかであった。この結果から、最終工程でビタミンCを噴霧展着させて製造する方法が、製造の最初の工程でビタミンCを添加して製造する従来の方法に比べて、飼料中のビタミンC濃度を安定的に維持することができる点で優れた方法であることが確認された。

【0014】第2に、本発明者は、ビタミンCの酸化は、空気に触れない条件下の加熱に対しては比較的安定である(上述の「栄養化学概論」参照)ことから、ビタミンCを油脂類に混合して飼料に添加することにより、ビタミンCの空気や水分との接触を可及的に避けることを考えた。即ち、本発明の第2の態様は、造粒機を用いて固形飼料を製造する乾燥固形飼料の製造方法において、油脂類に混合したビタミンCを飼料に展着吸収させることを特徴としている。

【0015】本発明者は、油脂類に混合したビタミンCを飼料に添加することにより、飼料中のビタミンCの残存率が良好に維持されることを確認するため、以下に述べる実験を行った。

【0016】(実験2)油脂類としての魚油に混合したビタミンC(魚油混合ビタミンCという。以下同じ)を添加して製造した飼料Cと、水に溶解させたビタミンCを添加して製造した飼料Dとを用意した。これらの飼料C、Dを室温に12日間放置した後、飼料中のビタミンCの濃度を測定してビタミンCの残存率を調べた。また、飼料C、Dを40℃の下で12日間放置した場合についても、同様にビタミンCの残存率を調べた。また、この実験においても、ビタミンCの添加濃度を100ppm、1000ppm、10000ppmの3段階に設定した。この結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

		飼料Cの ビタミンC残存率	飼料Dの ビタミンC残存率
室温	100ppm区	21%	8%
	1000ppm区	26%	9%
	10000ppm区	36%	12%
40℃	100ppm区	18%	0%
	1000ppm区	23%	1%
	10000ppm区	28%	1%

【0018】表1に示すように、室温に放置した場合については、魚油混合ビタミンCを添加した飼料Cは、上述の実験1よりやや低い残存率を示したが、傾向的には近似する結果となった。一方、水に溶解したビタミンCを添加した飼料Dは、いずれも飼料Cに比べてかなり低い残存率となった。

【0019】また、40℃の下で放置した場合については、飼料Cは、室温に放置した場合に比べて温度の影響によるビタミンC濃度の減衰が見られたが、その減衰は緩やかであった。このように、魚油混合ビタミンCを添加した飼料は、温度に起因するビタミンCの酸化要因の影響を受けにくいと考えられる。一方、飼料Dは、実験1における飼料Aと同様に、いずれもビタミンCが完全に消失するか、あるいは、ほとんど消失する状態に至った。

【0020】これらの実験結果から明らかなように、化学的に不安定で容易に酸化されるビタミンCを添加した飼料中のビタミンC濃度を良好に維持するために、ビタミンCの添加を製造の最終工程で行うこと、及び、油脂類に混合したビタミンCを飼料に噴霧展着させることの2つの要素が有効であることが分かる。

#### 【0021】

【実施例】（実施例1—本発明に係る飼料の製造例）原料の配合組成は、魚粉680kg、小麦粉70kg、馬鈴薯澱粉60kg、魚油60kg、無機塩混合物20kg、ビタミンCを含まないビタミン混合物3kg、その他の添加物（飼料用酵母、色素材料など）7kgとし、これら合計900kgの原料混合物を均一に混合して粉碎した後、1軸のエクストルーダを用いて直径14～15mm、長さ16～18mmの円筒状軟質ペレット飼料を調製した。このときのエクストルーダの押し出し条件は、表2に示す通りである。

#### 【0022】

【表2】

ノズル径	13.5mm×1穴
ノズル数	14
原料供給量	4300kg/h
ミキサースチーム量	946kg/h
ミキサー水量	946kg/h
バレルスチーム量	215kg/h
エクストルーダ温度	80～100℃
モータ負荷	32～33%
コーンヘッド圧力	400～500KPa

【0023】上述のようにして調製したペレット飼料を、熱風乾燥機（90～130℃）で3時間乾燥させて、水分3～6%の円筒状乾燥固形飼料を得た。この飼

料300kgを回転式噴霧展着装置に導入して噴霧展着処理を行った。この噴霧展着装置においては、飼料を回転させながら、30kgの魚油に0.5kgのビタミンCを混合した魚油混合ビタミンCを飼料にスプレー装置によって10～15秒間噴霧し、その後、更に飼料を1分間回転させてビタミンCを均一に展着吸収させた。この噴霧展着処理においては、飼料300kgずつをバッチ式で処理した。展着終了後、この飼料を送風乾燥機で30分間乾燥させることにより、本発明に係る乾燥固形飼料を得た。このようにして得られた飼料は、1トン当たり脂肪を160kg含有し、そのビタミンC濃度は1500ppm（計算値）である。

【0024】ここで、飼料300kgを1バッチとする上記条件では、魚油に混合するビタミンCの量を最大5kgまでの範囲内で任意に変えることができるが、好ましくは0.1～3kgの範囲内とする。例えば、ビタミンC濃度が3000ppm（計算値）の飼料を製造するには、魚油30kgに1kgのビタミンCを混合して噴霧すればよく、また、0.2kgのビタミンCを混合して噴霧すればビタミンC濃度600ppm（計算値）の飼料が得られる。添加するビタミンCとしては、L-アスコルビン酸の他に、例えばコーティング処理したビタミンC、ビタミンCカルシウムなどの塩類、ビタミンC脂肪酸エステル類などを用いることもできる。

【0025】ビタミンCを混合する魚油量は、10～50kgの範囲内で任意に変えることができるが、好ましくは20～35kgの範囲内とする。この際、魚油量を増減することによって飼料の脂肪含有量が変動するので、原料の配合組成を適宜調製する。また、魚油の代わりに、その他の油脂類、例えば大豆油などの植物油類、加温して流動性を増す鶏油、豚油、牛油などの獣脂類、硬化油、ワックス、各種脂肪酸類などを使用することもできる。特に、本発明は、1軸あるいは2軸のエクストルーダ又はペレットミルなどの造粒機を用いて造粒成形する淡水産又は海水産の魚類用乾燥固形飼料に適用することができる。

【0026】（実施例2—本発明に係る飼料のビタミンC残存率）ビタミンC濃度を1500ppm（計算値）に設定し、L-アスコルビン酸を添加して、本発明に係る製造方法によって、ビタミンC濃度が実測値で1666ppmの製品を得た。これを通常の包装袋に入れて開封したまま、室温24～26℃の下に49日間放置し、その間のビタミンC濃度と残存率を7日おきに測定した。その結果を表3に示す。表3に示すように、本発明に係る飼料は、49日経過後もなお663ppmのビタミンCを含有し、40%の残存率を維持した。

#### 【0027】

【表3】

放置条件		包装袋を開封して室温 (24~26℃)				
経過日数		0	7	21	35	49
ビタミンC 濃度	3検体平均 (ppm)	1666	1195	960	766	663
	残存率 (%)	100	72	58	46	40

【0028】(実施例3—本発明に係る飼料のビタミンC残存率) ビタミンC濃度を1500ppm(計算値)に設定した飼料を、上述した実施例2と同じ条件で製造し、ビタミンC濃度の実測値が1559ppmの製品を得た。これを通常の包装袋に入れて未開封のまま、30℃の保管倉庫に35日間放置した後、ビタミンC濃度及び残存率を測定したところ、ビタミンC濃度1514ppm、残存率97%となって、ビタミンC濃度がほぼ完全に維持された。このように、包装袋内に未開封のまま使用時まで飼料を保管しておけば、更に効果的にビタミンCの安定性を維持することができる。

【0029】(実施例4—本発明に係る飼料のビタミンC残存率) ビタミンC濃度を1200ppm(計算値)

に設定し、L-アスコルビン酸カルシウム(有効濃度81%)を添加して、製造した飼料のビタミンC濃度が実測値で1350ppmの製品を得た。これを通常の包装袋に入れて開封したまま、室温24~26℃の下に49日間放置し、その間のビタミンC濃度を7日おきに測定した。その結果を表4に示す。表4に示すように、本発明に係る飼料は、49日後もなお842ppmのビタミンCを含有し、62%の残存率を維持した。このように、L-アスコルビン酸カルシウムを用いるとL-アスコルビン酸よりも更に良好な残存率を維持することができる。

【0030】

【表4】

放置条件		包装袋を開封して室温 (24~26℃)				
経過日数		0	7	21	35	49
ビタミンC 濃度	3検体平均 (ppm)	1350	1162	1082	955	842
	残存率 (%)	100	86	80	71	62

【0031】(実施例5—本発明に係る飼料を用いたハマチの飼育例) 実施例3において製造したビタミンC濃度1514ppmの飼料と、従来の製造方法により製造したビタミンC誘導体添加飼料(ビタミンC誘導体としてL-アスコルビル-2-リン酸マグネシウムを実測濃

度で260ppm含有したもの)とを用いてハマチを飼育し、2ヶ月後に2尾ずつ取り上げて肉質部と肝臓部のビタミンC濃度を測定した。この結果を表5に示す。

【0032】

【表5】

給餌飼料		本発明に係る飼料		ビタミンC誘導体*添加飼料	
魚体No.		1	2	1	2
個体重 (kg)		2.9	2.7	2.2	2.8
湿物中の ビタミンC濃度 (ppm)	肉質	62.7	60.8	16.9	10.0
		平均値: 61.8		平均値: 13.9	
	肝臓	126.2	70.5	34.8	42.8
		平均値: 97.9		平均値: 38.8	
	飼料	1514		260*	
		酸化型: 60 還元型: 1464		—	
飼料1kg当たりの 経費		ビタミンC経費: 1.5円		ビタミンC誘導体*経費: 5.2円	

\* ビタミンC誘導体: L-アスコルビル-2-リン酸マグネシウム



【0033】表5に示すように、本発明に係る飼料を用いて飼育した魚体のビタミンC濃度(平均値)は、肉質部で61.8ppm、肝臓部で97.9ppmであった。一方、従来のビタミンC誘導体添加飼料を用いて飼育した魚体のビタミンC濃度(平均値)は、肉質部で13.9ppm、肝臓部で38.8ppmと低く、両部位とも、本発明に係る飼料を用いて飼育した魚体に比べてかなり劣ったものとなった。これは、飼料中のビタミンC濃度の差によるものと考えられる。

【0034】ここで、飼料1kgあたりに必要となるビタミンC又はビタミンC誘導体の経費を両飼料のビタミンC濃度から試算すると、本発明に係る飼料については1.5円と安価であるのに対して、ビタミンC誘導体添加飼料については5.2円と3倍以上も高くなった。このように、本発明に係る飼料は、安価なビタミンC経費で十分な量のビタミンCを魚類などに供給できるという大きな利点がある。また、本発明に係る飼料が含有するビタミンC(1514ppm)は、酸化型ビタミンCが

60ppm(4%)、還元型ビタミンCが1454ppm(96%)と、酸化型に対して還元型が多く含まれており、ビタミンCとしての有効性も良好に保持されている。

【0035】これまで本発明の一実施例について説明したが、本発明は上述の実施例に限定されず、その技術的思想の範囲内において種々異なる形態にて実施されてよいことは言うまでもない。

【0036】

【発明の効果】上述したように、本発明に係る乾燥固形飼料の製造方法によれば、化学的に不安定で容易に酸化されるビタミンCを添加した飼料中のビタミンC濃度を良好に維持することができる。また、この製造方法により製造された乾燥固形飼料は、安価なビタミンC経費で十分な量のビタミンCを魚類などに供給できるので、魚体の健康維持と経済的な魚類養殖の推進に寄与することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2B150 AA08 AE01 AE28 BA04 DA57

DE13